

Dy

✓

✓

new and fine V/L
→ fine physical body and K's and
→ new and fine V/L
(Mr. Graham)

① Int. Cl. ② 日本分類 ③ 日本国特許庁 ④ 特許出願公告
C 08 f 29/26 25(1) C 131.1 昭48-30462
C 08 f 45/16 25(1) A 212.1
A 01 k 85/00 8 A 212

特 許 公 報 ④公告 昭和48年(1973)9月20日

発明の数 1

(全 3 頁)

19 ⑤ポリビニールアルコール系ゲル状可塑物の製造方法

⑥特 願 昭45-17300

⑦出 願 昭45(1970)2月28日

⑧発 明 者 井上大成
三鷹市下連雀2の14の9

⑨出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621

⑩代 理 人 弁理士 本多堅

発明の詳細な説明

本発明はポリビニールアルコール(以下PVAと記す。)系ゲル状可塑物の製造方法に関するものであり、その目的とするところは優れた耐水性、5 弾性、柔軟性、加工性を有し、さらに優れた引裂強度を有するPVA系ゲル状可塑物を得るにある。

従来より耐水性を有するPVA系ゲル状可塑物を得る方法としてPVAと反応性を有する金属塩、またはアルデヒド化合物などのPVA架橋剤を添20 加してのち、光線照射または加熱処理する方法がある。しかしながらこれらの方法は添加剤や光線照射あるいは加熱処理などの後処理を必要とし経済的にかならずしも満足な方法とはいえないし、さらにまたこれらの方法によつて得られたPVA 25 系可塑物は耐水性は良好であるが硬くまた弾性にとぼしくさらに加工性も悪いという欠点がある。

本発明者はさきにこれらの欠点を排除するため、PVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液を-5℃以下で冷凍処理することを特徴とする30 PVA系可塑物の製造方法を発明し、特願昭43-42144号として出願した。

しかしながらこうして得られたPVA系ゲル状可塑物は適度な弾性と耐水性をもっているが引裂強度が不足するという欠点がある。

たとえばこのPVA系ゲル状可塑物をはえなわまたは一本釣漁法による場合の人工餌料の担体と

して用いる場合、釣針へのささり方、投餌後の餌の持久力などには何ら支障ないが、マグロはえなわの場合のようにあらかじめ釣針にこの人工餌料をさしたものを連続的に相当な速さで船を走らせながら投餌して行く場合、釣針にさした人工餌料には釣針を介して長さ方向に2kg 前後の引き裂き応力が加わることが判明し、特願昭43-42144号により得られる可塑物ではこの引き裂き応力に耐えることができないことが判明した。

10 すなわち特願昭43-42144号により得られる可塑物の引裂強度は製造条件によつても異なるが、およそ0.5-1.0kg/cmであり、人工餌料の厚さを通常適当とされる2cmとしてもなお不足するのである。

本発明はPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液に短繊維を補強材として加え、これを冷凍処理することを特徴とするPVA系ゲル状可塑物の製造方法である。

本発明により得られる可塑物は優れた耐水性、弾性、柔軟性および加工性を有し、さらにまた優れた引裂強度を有している。

本発明による可塑物はあらかじめPVAまたはPVA誘導体の水溶液中に短繊維を均一に分散させ、これを金属またはプラスチックで作った一定の型に流し込んでそのまま-5℃以下で冷凍処理したのち常温空間または常温水中に放置し、凍結した水分を融解することにより得られる。

冷凍処理温度は得られるPVA系可塑物の耐水性、弾性および柔軟性に大きく影響する。冷凍処理温度が-5℃以下になるとPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液は凍結し水分が緻密化または結晶化したPVA系ミセル内にとどまりPVA系可塑物に優れた耐水性、弾性および柔軟性を付与し、また優れた加工性を付与することに35 なる。冷凍処理温度が-5℃以上になるとPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液は凍結しないのでPVA系可塑物に耐水性を付与しない。

3

最も好ましい耐水性、柔軟性および弾性を得るための冷凍処理温度は $-15 \sim -50^{\circ}\text{C}$ とくに -30°C 以下である。

冷凍処理時間もPVA可塑物の耐水性、弾性および柔軟性に影響する。通常10～50時間が好ましい。10時間以下では十分な耐水性、弾性および柔軟性が得られず、また50時間以上処理してもとくに目立つた効果は得られない。

本発明では凍結したものを融解し、ふたたび冷凍処理を繰返すこともできる。このような操作をとればPVA系可塑物の組織はより緻密化し、耐水性、弾性および柔軟性とも向上する。

本発明に使用するPVAとは部分ケン化PVAまたは完全ケン化PVAであり、PVA誘導体とはビニルアルコールと他のモノマーとの共重合体である。またこれらのPVAまたはPVA誘導体は水溶性の範囲のものであればいずれも使用でき、分子中に水酸基の多いものは耐水性の大きいPVA系可塑物が得られる。たとえば分子中の水酸基が99.9モル%の場合は 50°C の温水にも耐えるPVA系可塑物が得られる。また水酸基が90モル%以下の場合にはとくに柔軟性の大きいPVA系可塑物が得られる。使用するPVAまたはPVA誘導体の重合度は得られるPVA系可塑物の物性よりも作業性に大きく影響する。重合度のあまり大きいものは水溶液の粘度が高すぎて金属などへの注入などが滑らかでないし、さらに重合度のあまり小さいものは粘度が低すぎて扱いに不便である。したがって通常重合度は500～2000の範囲のものが効果的であり好ましい。

PVAまたはその誘導体の水溶液濃度は得られ

4

るPVA系可塑物の柔軟性に影響する。5重量%以下の水溶液を使用すれば可塑剤などを添加しなくてもジュロメーター硬度30度以下の極めて柔軟性に富むPVA系可塑物が得られる。また10重量%以上の水溶液を使用すれば多くの場合ジュロメーター硬度50度以上のPVA系可塑物が得られる。

通常温度は5～40重量%が適当である。

PVA系可塑物を得るにあたり着色を必要とする場合は水溶液の段階で好みの染料や顔料を添加することができる。また必要により充填剤、香料、脱臭剤、誘魚剤、可塑剤などを添加することもできる。

またPVA系水溶液中に硼酸、硼砂のようなPVAのゲル化剤を共存させればPVA系原料を変更しないで水溶液の粘度と流動性を調整することもできる。

補強材として、使用する短繊維としてはどのような素材でもよいが、PVA系ゲル状可塑物との親和性のよい親水性素材たとえばレイヨン、ビニロンを使用した方が短繊維とPVA系ゲル状可塑物との接着力が大きく好ましい。また短繊維の繊維長さは5～30%が好ましく、5%以下ではほとんど効果が認められず、30%以上ではPVA系水溶液中への均一な分散が難しい。

PVA系水溶液に対する短繊維の添加量はPVA系物質の濃度にもよるが通常溶質の3%以上で効果が認められた。

次表に本発明の方法により得られるPVA系ゲル状可塑物の物性測定値を示す。

試料		対 照	本発明 試料1	本発明 試料2	本発明 試料3	本発明 試料4
項 目						
① 成形方式		注 型	注 型	注 型	注 型	注 型
② 処 PVA濃度(重量%) (注1)		10	10	10	10	10
③ 理 短繊維の種類		—	レイヨン	レイヨン	ビニロン	ビニロン
④ 条 " の添加量 (PVAに対する 重量%)		—	8	8	8	8
⑤ 件 繊維長(%)		—	8	16	8	16
⑥ 冷凍処理温度(°C)		-30	-30	-40	-30	-40
⑦ 冷凍時間		24	24	24	24	24
⑧ 物 30°C水中溶解度(%)		0	0	0	0	0
⑨ 50°C "		0	0	0	0	0
⑩ ジュロメーター硬度		4.4	4.5	4.5	4.5	4.5
⑪ 性 反発弾性(%)		42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
⑫ 引裂強度(kg) (注2)		1.1	1.9	3.2	2.0	3.1

注1) 使用したPVAの重合度は1750、ケン化率99.9モル%である。

注2) 引裂強度の測定方法: 厚さ2cm、幅3cm、長さ20cmの「短繊維補強型PVA系ゲル状可塑物」の長さの方向の両先端より3.5cm幅方向の中心点に直径3%の鋼鉄製鉤針を通し両鉤針をアムスラー型引張り試験機のチャックに固定し20cm/minの速度で引張り破断した強度を引裂き強度とした。

表より本発明による可塑物は対照にくらべ引裂強度が著しく優れていることがわかる。

本発明による可塑物はどのように優れた性質を有するので種々の用途に使用できる。たとえば魚の合成餌や印刷ロール用素材に使用することができる。以下実施例により本発明をさらに説明する。

実施例
重合度1730、水酸基の含有量99.9モル%のPVA10%水溶液100部に、短繊維(レイヨン、繊維長16%)8部、フィッシュミール6部、魚油酸酢物2部、鱗片状アルミ粉3部、ブルー系顔料0.5部を添加し均一に分散したものをカタクタイワン類似の金属製魚型に流し込み、密封して-30°Cで24時間冷凍処理後凍結したまま30°Cの水中に2時間浸漬して凍結状態を解除し

てのち金型を開いて魚形に成型固定されたPVA系可塑物を取り出した。

このPVA系可塑物は活魚類似の外観と優れた弾性と柔軟性を有し、また30°Cの3%食塩水中に72時間浸漬したが全く変形崩壊など認められない優れた耐水性を有していた。また釣針のささり方、餌の持久力も申し分なく従来の活餌にかわ

ることが確認された。

⑦特許請求の範囲

1 ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体を主成分とする水溶液に短繊維を補強材として加え、これを-5°C以下で冷凍処理することを特徴とするポリビニルアルコール系ゲル状可塑物の製造方法。

① Type of Manufacturing

② Concentration of PVA
(Weight %)

③ Variety of short fibers

④ Adding quantity of short ^{strings} ~~fibers~~
(Weight % compare to PVA)

⑤ Length of fibers ^{quantity} (m/m)
~~string~~

⑥ Treatment temperature on frozen Temp. °C

⑦ ~~Hours~~ Hours on Frozen
(process)

⑧ Treatment (process) conditions

⑨ Dissolution ratio (%) in the water of 30°C

⑩ ~~10~~ 50°C

⑪ Gyro-meter Hardness gyro

⑫ Repulsion strength (kg)
(note 2)

⑬ Invention

⑭ Sample /

STEIKO
Dictionary
SR9700

英和 和英

English Japanese

(13) hydrolysis :

(14)

(15) Solvent ~~is~~ is main content water

with poly vinyl alcohol or poly vinyl derivate

Added short string as reinforcement

~~cooling~~ Freezing

under -5°C condition of ~~freeze~~ process

→ Manufacturing method of Polyvinyl alcohol gel palasticity

(17) short string is (rayon, length = 16 mm)
of fiber

(18) High value of tensile strength

(19) Process for ~~polymer~~ PVA gel palasticity

(20) Tensile strength (kg)

⑪ Int. Cl.

C 08 f 29/26
C 08 f 45/16
A 01 k 85/00

⑫ 日本分類

25(1) C 131.1
25(1) A 212.1
8 A 212

⑬ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑭ 特許出願公告

昭48-30462

⑮ 公告 昭和48年(1973)9月20日

発明の数 1

(全3頁)

⑯ ポリビニールアルコール系ゲル状可塑性物の製造方法

⑰ 特 願 昭45-17300

⑱ 出 願 昭45(1970)2月28日

⑲ 発 明 者 井上大成

三鷹市下連雀2の14の9

⑳ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621

㉑ 代 理 人 弁理士 本多堅

発明の詳細な説明

本発明はポリビニールアルコール(以下PVAと記す。)系ゲル状可塑性物の製造方法に関するものであり、その目的とするところは優れた耐水性、弾性、柔軟性、加工性を有し、さらに優れた引裂強度を有するPVA系ゲル状可塑性物を得るにある。

従来より耐水性を有するPVA系ゲル状可塑性物を得る方法としてPVAと反応性を有する金属塩、またはアルデヒド化合物などのPVA架橋剤を添加してのち、光線照射または加熱処理する方法がある。しかしながらこれらの方法は添加剤や光線照射あるいは加熱処理などの後処理を必要とし経済的にかならずしも満足な方法とはいえないし、さらにまたこれらの方法によつて得られたPVA系可塑性物は耐水性は良好であるが硬くまた弾性に

とばしくさらに加工性も悪いという欠点がある。本発明者はさきにこれらの欠点を排除するため、PVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液を-5℃以下で冷凍処理することを特徴とするPVA系可塑性物の製造方法を発明し、特願昭43-42144号として出願した。

しかしながらこうして得られたPVA系ゲル状可塑性物は適度な弾性と耐水性をもっているが引裂強度が不足するという欠点がある。

たとえばこのPVA系ゲル状可塑性物をはえなわまたは一本釣漁法による場合の人工餌料の担体と

して用いる場合、釣針へのささり方、投餌後の餌の持久力などには何ら支障ないが、マグロはえなわの場合のようにあらかじめ釣針にこの人工餌料をさしたものを連続的に相当な速さで船を走らせながら投餌して行く場合、釣針にさした人工餌料には釣針を介して長さ方向に2kg前後の引裂き応力が加わることが判明し、特願昭43-42144号により得られる可塑性物ではこの引き裂き応力に耐えることができないことが判明した。

すなわち特願昭43-42144号により得られる可塑性物の引裂強度は製造条件によつても異なるが、およそ0.5-1.0kg/cmであり、人工餌料の厚さを通常適当とされる2cmとしてもなお不足するのである。

本発明はPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液に短繊維を補強材として加え、これを冷凍処理することを特徴とするPVA系ゲル状可塑性物の製造方法である。

本発明により得られる可塑性物は優れた耐水性、弾性、柔軟性および加工性を有し、さらにまた優れた引裂強度を有している。

本発明による可塑性物はあらかじめPVAまたはPVA誘導体の水溶液中に短繊維を均一に分散させ、これを金属またはプラスチックで作った一定の型に流し込んでそのまま-5℃以下で冷凍処理したのち常温空間または常温水中に放置し、凍結した水分を融解することにより得られる。

冷凍処理温度は得られるPVA系可塑性物の耐水性、弾性および柔軟性に大きく影響する。冷凍処理温度が-5℃以下になるとPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液は凍結し水分が緻密化または結晶化したPVA系ミセル内にとどまりPVA系可塑性物に優れた耐水性、弾性および柔軟性を付与し、また優れた加工性を付与することになる。冷凍処理温度が-5℃以上になるとPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液は凍結しないのでPVA系可塑性物に耐水性を付与しない。

3

最も好ましい耐水性、柔軟性および弾性を得るための冷凍処理温度は $-15 \sim -50^{\circ}\text{C}$ とくに -30°C 以下である。

冷凍処理時間もPVA可塑物の耐水性、弾性および柔軟性に影響する。通常10～50時間が好ましい。10時間以下では十分な耐水性、弾性および柔軟性が得られず、また50時間以上処理してもとくに目立つた効果は得られない。

本発明では凍結したものを融解し、再び冷凍処理を繰返すこともできる。このような操作をとればPVA系可塑物の組織はより緻密化し、耐水性、弾性および柔軟性とも向上する。

本発明に使用するPVAとは部分ケン化PVAまたは完全ケン化PVAであり、PVA誘導体とはビニルアルコールと他のモノマーとの共重合体である。またこれらのPVAまたはPVA誘導体は水溶性の範囲のものであればいずれも使用でき、分子中に水酸基の多いものは耐水性の大きいPVA系可塑物が得られる。たとえば分子中の水酸基が99.9モル%の場合は 50°C の温水にも耐えるPVA系可塑物が得られる。また水酸基が90モル%以下の場合にはとくに柔軟性の大きいPVA系可塑物が得られる。使用するPVAまたはPVA誘導体の重合度は得られるPVA系可塑物の物性よりも作業性に大きく影響する。重合度のあまり大きいものは水溶液の粘度が高すぎて金属などへの注入などが滑らかでないし、さらに重合度のあまり小さいものは粘度が低すぎて扱いに不便である。したがって通常重合度は500～2000の範囲のものが効果的であり好ましい。

PVAまたはその誘導体の水溶液濃度は得られ

4

るPVA系可塑物の柔軟性に影響する。5重量%以下の水溶液を使用すれば可塑剤などを添加しなくてもジュロメーター硬度30度以下の極めて柔軟性に富むPVA系可塑物が得られる。また10重量%以上の水溶液を使用すれば多くの場合ジュロメーター硬度50度以上のPVA系可塑物が得られる。

通常温度は5～40重量%が適当である。

PVA系可塑物を得るにあたり着色を必要とする場合は水溶液の段階で好みの染料や顔料を添加することができる。また必要により充填剤、香料、脱臭剤、誘魚剤、可塑剤などを添加することもできる。

またPVA系水溶液中に硼酸、硼砂のようなPVAのゲル化剤を共存させればPVA系原料を変更しないで水溶液の粘度と流動性を調整することもできる。

補強材として、使用する短繊維としてはどのような素材でもよいが、PVA系ゲル状可塑物との親和性のよい親水性素材たとえばレイヨン、ビロンを使用した方が短繊維とPVA系ゲル状可塑物との接着力が大きく好ましい。また短繊維の繊維長さは5～30%が好ましく、5%以下ではほとんど効果が認められず、30%以上ではPVA系水溶液中への均一な分散が難しい。

PVA系水溶液に対する短繊維の添加量はPVA系物質の濃度にもよるが通常溶質の3%以上で効果が認められた。

次表に本発明の方法により得られるPVA系ゲル状可塑物の物性測定値を示す。

Item

Sample (3)

特公 昭48-30462

項目	試料	対 照	本発明	本発明	本発明	本発明
			試料 1	試料 2	試料 3	試料 4
① 成形方式		注 型	注 型	注 型	注 型	注 型
② 処 PVA濃度(重量%) (注1)		10	10	10	10	10
③ 理 短繊維の種類		—	レイヨン	レイヨン	ビニロン	ビニロン
④ " の添加量 (PVAに対する 重量%)		—	8	8	8	8
⑤ 条 繊維長(%)		—	8	16	8	16
⑥ 件 冷凍処理温度(°C)		-30	-30	-40	-30	-40
⑦ 冷凍時間		24	24	24	24	24
⑧ 30°C水中溶解度(%)		0	0	0	0	0
⑨ 物 50°C "		0	0	0	0	0
⑩ ジュロメーター硬度		4.4	4.5	4.5	4.5	4.5
⑪ 性 反撥弾性(%)		42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
⑫ 引裂強度(kg) (注2)		1.1	1.9	3.2	2.0	3.1

注1) 使用したPVAの重合度は1750、ケン化率99.9モル%である。

注2) 引裂強度の測定方法: 厚さ2cm、幅3cm、長さ20cmの「短繊維補強型PVA系ゲル状可塑性物の長さの方向の両先端より3.5cm幅方向の中心点に直径3%の鋼鉄製釣針を通し両釣針をアムスラー型引張り試験機のチャックに固定し20cm/minの速度で引張り破断した強度を引裂き強度とした。

表より本発明による可塑性物は対照にくらべ引裂強度が著しく優れていることがわかる。

本発明による可塑性物はどのように優れた性質を有するので種々の用途に使用できる。たとえば魚の合成餌や印刷ロール用素材に使用することができる。以下実施例により本発明をさらに説明する。

実施例
重合度1730、水酸基の含有量99.9モル%のPVA10%水溶液100部に、短繊維(レイヨン、繊維長16%)8部、フィッシュミール6部、魚油酸酢物2部、鱗片状アルミ粉3部、ブルー系顔料0.5部を添加し均一に分散したものをカタクチイワシ類似の金属製魚型に流し込み、密封して-30°Cで24時間冷凍処理後凍結したまま30°Cの水中に2時間浸漬して凍結状態を解除し

てのち金型を開いて魚形に成型固定されたPVA系可塑性物を取り出した。

このPVA系可塑性物は活魚類似の外観と優れた弾性と柔軟性を有し、また30°Cの3%食塩水中に72時間浸漬したが全く変形崩壊など認められない優れた耐水性を有していた。また釣針のささり方、餌の持久力も申し分なく従来の活餌にかわるマグロ、カツオ用の合成餌として有用であることが確認された。

⑦特許請求の範囲
1 ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体を主成分とする水溶液に短繊維を補強材として加え、これを-5°C以下で冷凍処理することを特徴とするポリビニルアルコール系ゲル状可塑性物の製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.